

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/85874 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10L 1/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05039
- (22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2001 (04.05.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 21 936.5 5. Mai 2000 (05.05.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWAHN, Harald
[DE/DE]; Schlossstrasse 68, 69168 Wiesloch (DE). POS-
SELT, Dietmar [DE/DE]; Ziegelhäuser Landstrasse 7,
69120 Heidelberg (DE).
- (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUEL ADDITIVE COMPOSITIONS FOR FUELS FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES WITH IMPROVED VISCOSITY PROPERTIES AND GOOD IVD PERFORMANCE

(54) Bezeichnung: KRAFTSTOFFADDITIVPAKETE FÜR OTTOKRAFTSTOFFE MIT VERBESSERTEN VISKOSITÄTSEIGENSCHAFTEN UND GUTER IVD PERFORMANCE

(57) Abstract: The invention relates to fuel additive compositions for internal combustion engines and to fuels that contain the corresponding additives for internal combustion engines. The inventive fuel additive compositions for internal combustion engines have an excellent performance in keeping the inlet system clean and improved viscosity properties, especially at low temperatures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Ottokraftstoffadditivpakete und mit diesen additivierte Kraftstoffe für Ottomotoren, wobei die erfindungsgemässen Ottokraftstoffadditivpakete neben einer sehr guten Performance bei der Einlasssystemreinigung verbesserte Viskositätseigenschaften, speziell bei tiefen Temperaturen, aufweisen.

WO 01/85874 A2

Kraftstoffadditivpakete für Ottokraftstoffe mit verbesserten Viskositätseigenschaften und guter IVD Performance

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Ottokraftstoffadditiv-Zusammensetzungen und mit diesen additivierte Kraftstoffe für Ottomotoren, wobei die erfindungsgemäßen Ottokraftstoffadditivpakete neben einer
10 sehr guten Performance bei der Einlaßsystemreinhaltung verbesserte Viskositätseigenschaften, speziell bei tiefen Temperaturen, aufweisen.

Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung werden in zunehmendem Maße
15 durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuse-Entlüftungsgase verursacht werden.

20 Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z.B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J.
30 Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Je nach Wirkungsweise aber auch dem bevorzugten Wirkort solcher Detergensadditive unterscheidet man heute zwei Generationen.

35 Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die modernen Additive der zweiten Generation beides bewirken können (keep-clean- und
40 clean-up-Effekt) und zwar insbesondere auch aufgrund ihrer hervorragenden Thermostabilität an Zonen höherer Temperatur, nämlich an den Einlaßventilen. Derartige Detergentien, die einer Vielzahl chemischer Substanzklassen entstammen können, wie zum Beispiel Polyalkenamine, Polyetheramine, Polybuten-Mannichbasen oder

Polybutensuccinimide, gelangen im allgemeinen in Kombination mit Trägerölen und teilweise weiteren Additivkomponenten, wie z.B. Korrosionsinhibitoren und Demulgatoren, zur Anwendung. Die Trägeröle üben eine Lösungsmittel- bzw. Waschfunktion in Kombination mit den Detergentien aus. Trägeröle sind in der Regel hochsiedende, viskose, thermostabile Flüssigkeiten, welche die heiße Metalloberfläche überziehen und dadurch die Bildung bzw. Ablagerung von Verunreinigungen an der Metalloberfläche verhindern.

10 Derartige Formulierungen von Detergentien mit Trägerölen können prinzipiell folgendermaßen klassifiziert werden (je nach Art der (des) Trägeröle (Trägeröls):

- 15 a) mineralölbasierend (d.h. es werden nur mineralölbasierende (mineralische) Trägeröle verwendet),
- b) vollsynthetisch (d.h. es werden nur synthetische Trägeröle verwendet) oder in untergeordnetem eingesetzten Maße
- c) semisynthetisch (d.h. es werden Mischungen aus mineralölbasierenden und synthetischen Trägerölen verwendet).

20 Es ist aus dem Stand der Technik bekannt, daß derart beschriebene Additivformulierungen in Ottokraftstoffen zum Einsatz kommen. Dabei gilt allgemein, daß vollsynthetische Additivpakete bessere reinhaltende Eigenschaften als mineralölbasierende besitzen. Weiterhin gilt allgemein, daß derartige vollsynthetische Additivpakete niedrigere Viskositäten, besonders deutlich bei tieferen Temperaturen, als mineralölbasierende Formulierungen aufweisen. Damit besitzen vollsynthetische Detergensadditivpakete bislang deutliche Vorteile, da sie neben guten einlaßsystemreinhaltenden Eigenschaften, speziell bei tieferen Temperaturen, besser gehandhabt und verarbeitet werden können.

35 In den Klassen der rein mineralölbasierenden und semisynthetischen Formulierungen besteht gegenüber den oben genannten vollsynthetischen Additivpaketen ein Optimierungsbedarf.

Es bestand daher die Aufgabe, semisynthetische Kraftstoffadditivpakete für Ottokraftstoffe bereitzustellen, welche sich sowohl durch verbesserte Viskositätseigenschaften als auch durch sehr gute Reinhaltungseffekte im Einlaßsystem auszeichnen.

Es wurde nun erfindungsgemäß festgestellt, daß durch die Herstellung definierter Mischungen aus mineralölbasierenden und synthetischen Trägerölen in Kombination mit Detergensadditiven Formulierungen für Ottokraftstoffe bereitgestellt werden können, die sowohl sehr gute Eigenschaften bezüglich der Einlaßsystemreinhal-

tung als auch bezüglich ihrer Tieftemperatur-Viskosität aufweisen.

Überraschenderweise zeigten derartige erfindungsgemäße semisynthetische Additivformulierungen, dass sie einerseits eine sehr gute Performance bezüglich ihrer Reinhaltungseigenschaften gewährleisten und sich zudem durch überraschend deutlich niedrigere Viskositäten bei tieferen Temperaturen auszeichnen. Niedrigere Viskositäten bei Additivformulierungen bedeuten wiederum Vorteile bei der Verarbeitung, da zur Einstellung der gewünschten Viskosität weniger Lösungsmittel eingesetzt werden muß.

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft daher Kraftstoffadditivzusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie

- 15 a) wenigstens ein Detergensadditiv;
- b) ein Trägerölgemisch, umfassend
 - i) wenigstens ein synthetisches Trägeröl; und
 - ii) wenigstens ein mineralisches Trägeröl; und
- 20 c) gegebenenfalls weitere übliche Kraftstoffadditivkomponenten enthalten.

Bevorzugte Kraftstoffadditivzusammensetzungen sind solche, deren mineralische Trägerölkompone

25 mineralische Trägerölkompone

nte eine Viskosität von etwa 250 bis maximal etwa 410 mm²/s, insbesondere etwa 350 bis maximal 410 mm²/s, bestimmt bei +20°C nach DIN 51562, Teil 1, aufweist.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Kraftstoffadditivzusammensetzungen sind solche, deren synthetische Trägerölkompone

30 zung sind solche, deren synthetische Trägerölkompone

nte eine Viskosität von etwa 120 bis etwa 270 mm²/s, insbesondere etwa 140 bis etwa 240 mm²/s, bestimmt bei +20°C nach DIN 51562, Teil 1, aufweist.

Besonders bevorzugte Kraftstoffadditivzusammensetzungen enthalten mineralische Trägerölkompone

35 Besonders bevorzugte Kraftstoffadditivzusammensetzungen enthalten

nte und synthetische Trägerölkompone

nte in einem Gewichtsverhältnis von etwa 10:1 bis etwa 1:10, insbesondere etwa 5:1 bis etwa 1:5, vorzugsweise etwa 4:1 bis etwa 1:4.

Das Gewichtsverhältnis von Detergensadditiv-Kompone

40 Das Gewichtsverhältnis von Detergensadditiv-Kompone

nte zu Trägerölkompone

nte (Summe aus mineralischem und synthetischen Trägeröl) liegt im Bereich von etwa 1:20 bis 20:1, insbesondere etwa 1:10 bis 10:1, vorzugsweise etwa 1:5 bis etwa 5:1 oder etwa 2:3 bis etwa 4:1.

Beispielsweise enthalten brauchbare Kraftstoffadditivzusammensetzungen

- a) etwa 10 bis 80 Gew.-%, beispielsweise etwa 40 bis 80 Gew.-%, Detergensadditiv(e);
- b) etwa 20 bis 90 Gew.-%, beispielsweise etwa 20 bis 60 Gew.-% Trägerölgemisch; und
- c) gegebenenfalls 0 bis 30 Gew.-%, beispielsweise etwa 1 bis 20 Gew.-%, weiterer üblicher Kraftstoffadditivkomponenten

10

enthält.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kraftstoffadditivzusammensetzungen umfassen als Detergensadditivkomponente (Komponente a) eine Detergensadditiv ausgewählt unter Polyalkenmono- und polyaminen, Polyetheraminen und Mischungen davon. Beispiele für brauchbare Polyalkenamine sind Poly-C₂-C₆-alkylenoxidamine, und Beispiele für Polyalkenamine sind Poly-C₂-C₆-alkenamine, und funktionellen Derivate davon, jeweils mit einem bevorzugten Mn von etwa 150 bis 5000, vorzugsweise etwa 500 bis 2000, insbesondere etwa 700 bis 1500 g. "Amine" umfassen in diesem Zusammenhang sowohl Mono- als auch Polyamine, vorzugsweise mit bis zu 6 Stickstoffatomen.

Erfindungsgemäß brauchbare Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine oder funktionelle Derivate davon sind insbesondere Poly-C₂-C₆-alkenamine oder funktionelle Derivate davon, wie z.B. auf Basis von Polypropen, Polybuten oder Polyisobuten.

Beispiele für funktionelle Derivate obiger Additive sind Verbindungen, welche, beispielsweise im Aminteil, einen oder mehrere polare Substituenten, insbesondere Hydroxylgruppen, tragen.

Bevorzugte erfindungsgemäß einsetzbare Additive sind Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen - meist in der alpha- und beta-Position) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit Mn = 150 bis 5000, vorzugsweise etwa 500 bis 2000, insbesondere etwa 800 bis 1500 g.

40

Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welches aus Polyisobuten, das bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen, wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder

45

Tetraethylenpentamin, hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A-244 616 oder EP-A-0 578 323 bekannt.

Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der beta- und gamma-Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A-94/24231 beschrieben.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen enthaltende Polyalkenamin-Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in der WO-A-97/03946 beschrieben sind.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in der DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

Besonders brauchbare Detergensadditive des Polyalkenamin-Typs werden von der BASF AG, Ludwigshafen unter der Handelsbezeichnung Kerocom PIBA vertrieben. Diese enthalten Polyisobutenamine gelöst in aliphatischen C_{10} - C_{14} -Kohlenwasserstoffen und sind als solche in den erfindungsgemäßen Additivpaketen einsetzbar.

Als Beispiele für brauchbare Trägeröle oder Trägeröflüssigkeiten (Komponente b) sind zu nennen Kombinationen aus mineralischem(n) Trägeröl(en) und synthetischem(n) Trägeröl(en), welche mit dem/den verwendeten Additiv/en und dem Kraftstoff verträglich sind.

Geeignete mineralische Trägeröle, welche obiges erfindungsgemäßes Viskositätskriterium erfüllen, sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin oder Naphtha, Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500 - 2000; aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe, und Alkoxyalkanole. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der Raffination

von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500°C, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffinisiertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind

5 Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare synthetische Trägeröle, welche obiges erfindungsgemäßes Viskositätskriterium erfüllen, sind ausgewählt unter: Polyolefinen, (Poly)estern, (Poly)alkoxy-

10 laten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureester langkettiger Alkanole.

Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vor-

15 zugsweise Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder

20 Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly-C₂-C₆-Al-

25 kyleneoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

30 Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigem Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100°C, wie sie insbesondere in der

35 DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate,

40 Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Isotridecanols, wie z.B. Di-(n- oder Iso-tridecyl)-phthalat.

Weitere geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise beschrieben in, DE-A-38 26 608, DE-A-41 42 241, DE-A-43 09 074, EP-A-0 452 328 und EP-A-0 548 617, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 5 Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, wie z.B. etwa 5 bis 30, C₃-C₆-Alkylenoxideinheiten, wie z.B. ausgewählt unter Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und i-Butylenoxid-Einheiten, oder Gemi-
- 10 schen davon. Nichtlimitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C₆-C₁₈- insbesondere C₈-C₁₅-Alkylrest steht. Als bevorzugte Beispiele sind zu nennen
- 15 Tridecanol und Nonylphenol.

Ein Beispiel einer erfindungsgemäß bevorzugten Zusammensetzung, typisch für ein semisynthetisches Ottokraftstoffadditivpaketen umfasst:

- 20 a) etwa 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Polyisobutenamins oder eines funktionellen Derivates davon,
- 25 b) etwa 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 bis 60 Gew.-%, einer Mischung aus wenigstens einer synthetischen Trägerflüssigkeit, wie z.B. ein Polyether, beispielsweise aufgebaut aus etwa 10 bis 35, wie z.B. 15 bis 30, C₃-C₆-Alkylenoxideinheiten, wie z.B. Propylenoxid-, n- und i-Butylenoxideinheiten
- 30 oder Gemische davon, und wenigstens eines mineralölbasierenden Trägeröls; wobei das Mischungsverhältnis im Bereich von etwa 10:1 bis 1:10 liegt.

- Neben der Detergensadditiv-Hauptkomponente (a) (Polyetheramin
- 35 und/oder Polyalkenamin) können ein oder mehrere weitere Detergensadditive enthalten sein, vorausgesetzt die erfindungsgemäß beobachteten vorteilhaften Effekte werden dadurch nicht negativ beeinflusst. Beispiele für weitere brauchbare Detergensadditive sind solche, die mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest
- 40 mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (Mn) von 85 bis 20000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweisen, die ausgewählt ist unter den Additivgruppen (ab) bis (ag):

- (ab) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen,
- 45 enthaltende Additive;

- (ac) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyamino-
gruppen enthaltende Additive, wobei mindestens ein Stick-
stoffatom basische Eigenschaften hat;
- (ad) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkali-
metallsalze enthaltende Additive;
- 5 (ae) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalka-
limetallsalze enthaltende Additive;
- (af) Additive, die von Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete
Grup-pierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder
10 Amido- und/oder Imidogruppen enthalten; und
- (ag) durch Mannich-Umsetzung von Alkylphenolen mit Aldehyden
und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen enthal-
tende Additive.
- 15 Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in diesen Detergensadditi-
ven, der für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt,
hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20000,
insbesondere von 113 bis 10000, vor allem von 300 bis 5000. Als
typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Ver-
20 bindung mit den polaren Gruppierungen (ac), (af) und (ag), kommen
der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylrest mit je-
weils $M_n = 150$ bis 5000, insbesondere 500 bis 2500, vor allem 700
bis 2250, in Betracht.
- 25 Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen, enthal-
tende Additive (ab) sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Po-
lyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100
oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden
und Sauerstoff, wie sie insbesondere in der WO-A 96/03367 und in
30 der WO-A 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte
stellen in der Regel Gemische aus reinen Nitropolyisobutanen
(z.B. α, β -Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyiso-
butanen (z.B. α -Nitro- β -hydroxypoly-isobutan) dar.
- 35 Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen
enthaltende Additive (ac) sind insbesondere Umsetzungsprodukte
von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend
endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit
 $M_n = 150$ bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie
40 insbesondere in der EP-A 476 485 beschrieben sind.
- Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-
salze enthaltende Additive (ad) sind vorzugsweise Copolymere von
C₂-C₄₀-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse
45 von 500 bis 20000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu
den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleiben-
der Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt

sind: Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergentien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze enthaltende Additive (ae) sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A-639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergentien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen enthaltende Additive (af) sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 150 bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylen- diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylen- pentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A-4,849,572 beschrieben. Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen enthaltende Additive (ag) sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Polyisobuten-substituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylamino-propylamin. Die Polyisobuten-substituierten Phenole können von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 150 bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Detergensadditive sind beispielsweise beschrieben in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 277 345, EP-A-0 356 725, EP-A-0 484 736, EP-A-0 539 821, EP-A-0 543 225, EP-A-0 548 617, EP-A-0 561 214, EP-A-0 567 810 und EP-A-0 568 873; in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-39 42 860, DE-A-43 09 074, DE-A-43 13 088, DE-A-44 12 489, DE-A-044 25 834, DE-A-195 25 938, DE-A-196 06 845, DE-A-196 06 846, DE-A-196 15 404,

DE-A-196 06 844, DE-A-196 16 569, DE-A-196 18 270 und
DE-A-196 14 349.

Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraft-
5 stoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der oben genannten
Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

Weitere übliche Zusätze (Komponente (c)) sind Korrosionsinhibito-
ren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammo-
10 niumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen
Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz, Farbstoffe, Antioxi-
dantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie
p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder
von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-bu-
15 tyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatistikmittel,
Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricar-
bonyl, weitere Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive),
wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydro-
xyalkyl)fettamine oder Hydroxyacetamide sowie Farbstoffe (Mar-
20 ker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wer-
tes des Kraftstoffes zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoffadditivkombinationen, gegebenen-
falls in Kombination mit einem oder mehreren der oben erwähnten
25 weiteren Kraftstoffadditive mit den polaren Gruppierungen, sowie
den sonstigen erwähnten Komponenten, werden dem Kraftstoff zudo-
siert und entfalten dort ihre Wirkung. Die Komponenten bzw. Addi-
tive können dem Kraftstoff einzeln oder als vorher zubereitetes
Konzentrat ("Additivpaket") zugegeben werden.

30 Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel (bei Bereitstellung von Addi-
tivpaketen) kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasser-
stoffe, z.B. Solvent Naphtha oder Kerosin, in Betracht.

35 Die erfindungsgemäßen Kraftstoffadditivgemische werden dem Kraft-
stoff beispielsweise in einer Menge im Bereich von 10 bis
5000 ppm (mg/kg Kraftstoff), vorzugsweise 20 bis 1500 ppm (mg/kg
Kraftstoff), zugesetzt.

40 Die gegebenenfalls verwendeten weiteren Kraftstoffadditive mit
den polaren Gruppierungen werden dem Kraftstoff üblicherweise in
einer Menge von 10 bis 5000 ppm, insbesondere 50 bis 1000 ppm,
zugegeben und die sonstigen erwähnten Komponenten und Additive,
falls gewünscht, in hierfür üblichen Mengen.

11

Der Kraftstoff, dem die erfindungsgemäßen Kraftstoffadditivgemische zugesetzt werden, unterliegt an sich keinen besonderen Beschränkungen. Es kann sich z.B. um einen Ottokraftstoff nach DIN EN 228 handeln. Der Kraftstoff kann beispielsweise ein Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 42 Vol.-%, wie z.B. 20 bis 42 Vol.-% und einem Schwefelgehalt von maximal 150 ppm, wie z.B. 0,5 bis 150 ppm sein.

Der Ottokraftstoff kann außerdem einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, wie z.B. von 6 bis 21 Vol.-% aufweisen.

Der Benzolgehalt kann maximal 1,0 Vol.-%, wie z.B. 0,5 bis 1,0 Vol.-%, betragen; der Sauerstoffgehalt kann z.B. im Bereich von 0,1 bis 2,7 Gew.-% liegen.

15

Der Gehalt an Alkoholen und Ethern im Ottokraftstoff ist normalerweise relativ niedrig. Typische maximale Gehalte sind für Methanol 3 Vol.-%, für Ethanol 5 Vol.-%, für Isopropanol 10 Vol.-%, für tert.-Butanol 7 Vol.-%, für Isobutanol 10 Vol.-% und für

20 Ether mit 5 oder mehr C-Atomen im Molekül 15 Vol.-%.

Der Sommer-Dampfdruck des Ottokraftstoffes beträgt üblicherweise maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 37°C).

25 Die Research-Octan-Zahl ("ROZ") des Ottokraftstoffes beträgt in der Regel 90 bis 100. Ein üblicher Bereich für die entsprechende Motor-Octan-Zahl ("MOZ") liegt bei 80 bis 90.

Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

Die nachfolgenden nicht limitierenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

35 Herstellungsbeispiel A (erfindungsgemäß):

Man stellt eine Mischung aus 50 Gew.-% eines herkömmlichen Detergensadditivs (etwa 50 Gew.-% Polyisobutenamin mit Mn = 1000; gelöst in n-Paraffingemisch mit Viskosität < 20 mm²/s bei 20°C; Handelsname Kerocom PIBA der Firma BASF), 38% eines mineralischen Grundöls (Viskosität bei +20°C: 407 mm²/s) und 10% eines synthetischen Butylenoxid-Carriers (Tridecanol verethert mit Butylenoxid-Einheiten) (Viskosität bei +20°C: 157 mm²/s) her.

45 Herstellungsbeispiel B (Vergleich):

Man stellt eine Mischung analog zu Beispiel A her, wobei lediglich das mineralische Trägeröl durch ein nicht erfindungsgemäßes Grundöl mit einer Viskosität bei +20°C von 432 mm²/s ersetzt wird.

5 Testbeispiel 1: Vergleich der Tieftemperaturviskositäten

Für die Beispiele A (erfindungsgemäß) und B (nicht erfindungsgemäß) bestimmt man Tieftemperaturviskositäten in mm²/s (DIN 51562 Teil 1) bei verschiedenen Temperaturen. Die Ergebnisse sind in
10 folgender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

15 Mischung	Viskosität bei der angegebenen Temperatur			
	+ 20°C	- 10°C	- 15°C	- 20°C
A	114	853	1401	3016
B	114	916	1568	3462

20 Man beobachtet überraschenderweise für die erfindungsgemäße Additivzusammenbsetzung eine deutlich geringere Viskositätszunahme mit fallender Temperatur.

Testbeispiel 2: Vergleich der IVD-Performance

25 Die Prüfung der IVD Performance der Zusammensetzungen gemäß den Beispielen A und B wurde in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes Benz M102E-Motor gemäß CEC F-05-A-93 geprüft. Die Dosierate der Mischungen A und B betrug jeweils 700 mg/kg. Dabei wurde handelsüblicher Ottokraftstoff gemäß EN 228 verwendet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst.
30

Tabelle 2

35 Additiv	Durchschnittliche Einlassventilablagerungen [mg]
	Ohne (Grundwert)
Additiv aus Beispiel A (erfindungsgemäß)	4
40 Additiv aus Beispiel B (Vergleich)	28

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeigt überraschenderweise eine deutlich vorteilhafte IVD Performance.

45 Herstellungsbeispiel C (erfindungsgemäß):

13

Man stellt eine Mischung aus 60 Gew.-% eines herkömmlichen Detergensadditivs (etwa 50 Gew.-% Polyisobutenamin mit $M_n = 1000$; gelöst in n-Paraffingemisch mit Viskosität $< 20 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20°C ; Handelsname Kerocom PIBA der Firma BASF), 20 Gew.-% eines Grundöls
 5 (Viskosität bei $+20^\circ\text{C}$: $407 \text{ mm}^2/\text{s}$) und 20 Gew.-% eines Propylenoxid-Carriers (Tridecanol verethert mit Propylenoxid-Einheiten) (Viskosität bei $+20^\circ\text{C}$: $166 \text{ mm}^2/\text{s}$) her.

Herstellungsbeispiel D (Vergleich):

10

Man wiederholt Herstellungsbeispiel C, wobei man das mineralische Trägeröl durch ein nicht erfindungsgemäßes Grundöl mit Viskosität bei $+20^\circ\text{C}$ von $432 \text{ mm}^2/\text{s}$ austauscht.

15 Herstellungsbeispiel E (erfindungsgemäß):

Man stellt eine Mischung aus 60 Gew.-% eines herkömmlichen Detergensadditivs (etwa 50 Gew.-% Polyisobutenamin mit $M_n = 1000$; gelöst in n-Paraffingemisch mit Viskosität $< 20 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20°C ; Handelsname Kerocom PIBA der Firma BASF), 20 Gew.-% eines Grundöls
 20 (Viskosität bei $+20^\circ\text{C}$: $407 \text{ mm}^2/\text{s}$) und 20 Gew.-% eines Butylenoxid-Carriers (Tridecanol verethert mit Butylenoxid-Einheiten) (Viskosität bei $+20^\circ\text{C}$: $157 \text{ mm}^2/\text{s}$) her.

25 Herstellungsbeispiel F (Vergleich):

Man wiederholt Herstellungsbeispiel E, wobei man das mineralische Trägeröl durch ein nicht erfindungsgemäßes Grundöl mit Viskosität bei $+20^\circ\text{C}$ von $432 \text{ mm}^2/\text{s}$ ersetzt.

30

Testbeispiel 3:

Für die Beispiele C, D, E und F bestimmt man Tieftemperaturviskositäten in mm^2/s (DIN 51562 Teil 1) bei -20°C . Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 3 zusammengefaßt:

35

Tabelle 3

Mischung	Viskosität bei der angegebenen Temperatur	
	+ 20°C	- 20°C
40 C	74,4	1237
D (Vergleich)	74,7	1353
E	89,7	1496
F (Vergleich)	90,8	1655

45

14

Man beobachtet für die nicht erfindungsgemäßen Mischungen deutlich höhere Viskositäten bei -20°C .

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Kraftstoffadditivzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet,
dass sie
- 10 a) wenigstens ein Detergensadditiv;
b) ein Trägerölgemisch, umfassend
i) wenigstens ein synthetisches Trägeröl; und
ii) wenigstens ein mineralisches Trägeröl; und
c) gegebenenfalls weitere übliche Kraftstoffadditivkomponenten
- 15 enthält.
2. Kraftstoffadditivzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mineralische Trägerölkompone
- 20 nte eine Viskosität von etwa 250 bis etwa 410 mm²/s, bestimmt bei +20°C nach DIN 51562, Teil 1, aufweist.
3. Kraftstoffadditivzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mineralische Trägerölkompone
- 25 nte ein Trägeröl, ausgewählt unter Kerosin, Naphtha, Brightstock, Grundölen mit Viskositäten aus der Klasse SN 500 - 2000; aromatischen Kohlenwasserstoffen, paraffinischen Kohlenwasserstoffen, Alkoxyalkanolen und "hydrocrack oil"; oder Mischungen davon ist.
- 30 4. Kraftstoffadditivzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die synthetische Trägerölkompone
- 35 nte eine Viskosität von etwa 120 bis etwa 270 mm²/s, bestimmt bei +20°C nach DIN 51562, Teil 1, aufweist.
5. Kraftstoffadditivzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die synthetische Trägerölkompone
- 40 nte ein Trägeröl, ausgewählt unter Polyolefinen, (Poly)estern, (Poly)alkoxylaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureestern langkettiger Alkanole; oder Mischungen davon ist.

6. Kraftstoffadditivzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mineralische Trägerölkomponte und synthetische Trägerölkomponte in einem Gewichtsverhältnis von etwa 10:1 bis etwa 1:10 enthalten
5 sind.
7. Kraftstoffadditivzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Detergensadditivkomponente eine Detergensadditiv ausgewählt unter Polyalkenmono- und polyaminen, Polyetheraminen und Mischungen davon umfasst.
10
8. Kraftstoffadditivzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Detergensadditiv ein Poly-C₂-C₆-alkenamin oder Poly-C₂-C₆-alkylenoxidamin umfasst.
15
9. Kraftstoffadditivzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Detergensadditiv ein Poly-C₂-C₆-alkenamin oder Poly-C₂-C₆-alkylenoxidamin mit Mn = 150 bis 5000 umfasst.
20
10. Kraftstoffadditivzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie
25
- a) etwa 10 bis 80 Gew.-% Detergensadditiv(e);
 - b) etwa 20 bis 90 Gew.-% Trägerölgemisch; und
 - c) gegebenenfalls 0 bis 30 Gew.-% weiterer üblicher Kraftstoffadditivkomponenten
- 30 enthält.
11. Kraftstoffzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben einer Hauptmenge eines Kohlenwasserstoffkraftstoffs eine detergensaktive, Einlassventilablagerungen mindernde
35 Menge einer Additivzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche umfaßt.
12. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Additivzusammensetzung in einem Anteil von
40 etwa 10 bis 5000 mg/kg Kraftstoff enthalten ist.
13. Verwendung einer Kraftstoffadditivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Verringerung der Einlassventilablagerungen in Verbrennungsmotoren.
45